

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl'

H01G 4/12

H01C 7/10 H01C 7/04

H01F 17/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810702.8

[43] 公开日 2003 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 1433563A

[22] 申请日 2001.4.5 [21] 申请号 01810702.8

[86] 国际申请 PCT/JP01/02970 2001.4.5

[87] 国际公布 WO02/082480 日 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.5

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 高原范久 井垣惠美子 棚桥正和

守安孝文 中尾类 鹰崎智幸

福井祯明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

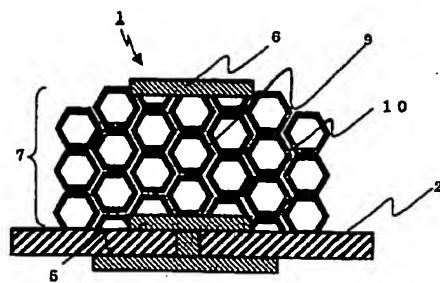
代理人 刘宗杰 叶恺东

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 10 页

[54] 发明名称 陶瓷电子元件及其制造方法

[57] 摘要

制作一种陶瓷电子元件，具有保持规定的距离配置的2个以上的电极5、6，工作时上述电极5、6间有电位差，在上述电极5、6间有通向外部的间隙9，在上述间隙9内形成防水膜10。由此可以得到连接电极5、6间的间隙9内不吸附水蒸气，可以防止导通路径的形成，不发生离子迁移的电子元件。



ISSN 1008-4274

1. 一种陶瓷电子元件，具有保持规定的距离配置的 2 个以上的电极，工作时上述电极间有电位差，在上述电极间有通向外部的间隙，其特征在于：在上述间隙内形成防水膜。

5 2. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：利用上述防水膜防止上述电极间的导电通路。

3. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：上述间隙是从细孔和缺陷中选出的至少一种。

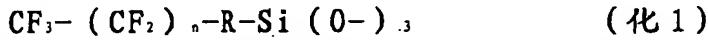
10 4. 权利要求 2 记载的电子元件，其特征在于：上述防水膜只在上述 2 个以上的电极间的间隙内形成。

5. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：上述防水膜由偶合剂分子的残基形成，膜厚是在能将 1nm 以上的间隙堵塞那样的厚度以下。

15 6. 权利要求 5 记载的电子元件，其特征在于：上述偶合剂分子与陶瓷基体材料形成共价结合。

7. 权利要求 5 记载的电子元件，其特征在于：一部分上述偶合剂分子包含氟烃基。

8. 权利要求 7 记载的电子元件，其特征在于：包含上述氟烃基的偶合剂分子是可用下述一般分子式（化 1）表示的全氟烃基-烷基-硅烷的残基。



（这里，n 是 0 或整数，R 是亚烷基，是包含 Si 或氧原子的置换基）

9. 权利要求 7 记载的电子元件，其特征在于：使包含上述氟烃基的偶合剂分子聚合化。

25 10. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：陶瓷利用从印刷后烧结、片成形后烧结、蒸镀和溅射选出的至少一种方法形成。

11. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：上述 2 个以上的电极或者埋入陶瓷内部，或者和表面形成一体。

30 12. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：上述电子元件是具有在基体材料上形成的厚膜陶瓷层和至少 2 个以上的电极的厚膜陶瓷电子元件。

13. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：上述电子元件是

具有陶瓷基体和至少 2 个以上的导通回路的复合电感元件。

14. 权利要求 13 记载的电子元件，其特征在于：上述复合电感元件的空隙率在 2% 以上 30% 以下的范围内。

15. 权利要求 1 记载的电子元件，其特征在于：电子元件是从电极和陶瓷层交互积层的积层陶瓷电容器、可变电阻、半导体电容器、陶瓷热敏电阻、电感排、共态扼流圈、微型变压器和内部装有包括工作时具有电位差的 2 个以上的电极的陶瓷电子功能单元的陶瓷电路板中选出的一个电子元件。

16. 一种陶瓷电子元件的制造方法，具有保持规定的距离配置的 2 个以上的电极，工作时上述电极间有电位差，在上述电极间有通向外部的间隙，其特征在于：在上述间隙内，使包含氟的偶合剂与其接触，干燥后进行加热处理。

17. 权利要求 16 记载的方法，其特征在于：上述偶合剂是包含氟烃基的由下面的一般分子式（化 2）表示的全氟烃基-烷基-硅烷。

15  $CF_3-(CF_2)_n-R-SiY_q(OA)_{3-q}$  （化 2）

（这里，n 是 0 或整数，R 是亚烷基，是包含 Si 或氧原子的置换基，Y 是亚烷基的置换基，OA 是亚烷基，q 是 0, 1 或 2）

18. 权利要求 16 记载的方法，其特征在于：上述加热处理条件是在温度 100~200℃、时间 5~60 分钟的范围内。

20 19. 权利要求 16 记载的方法，其特征在于：通过上述加热处理，起由上述一般分子式（化 2）表示的全氟烃基-烷基-硅烷的脱醇反应。

20. 权利要求 16 记载的方法，其特征在于：使包含氟的偶合剂与上述间隙接触的方法是从蒸汽接触、常压浸渍、减压浸渍、减压—加压浸渍和喷涂中选出的一种方法。

25 21. 权利要求 16 记载的方法，其特征在于：上述偶合剂利用溶媒稀释后再使用。

## 陶瓷电子元件及其制造方法

## 技术领域

5 本发明涉及芯片电感、陶瓷电容和电感电容(LC)复合元件等陶瓷电子元件及其制造方法。

## 背景技术

近年来，伴随电子仪器的小型化和便于携带，提高了对电子仪器中的各种电子元件的轻薄短小的要求。同时，因电子仪器的使用环境 10 各种各样，也提高了对电子元件在该使用环境下的高可靠性的要求。

在这种背景下，过去的陶瓷元件存在的高湿环境下的离子迁移问题。

因陶瓷元件是将微米级或亚微米级的粒子烧结形成，故有时在其烧结体表面或内部存在很多细孔、即气孔。因此，若在高湿环境下存 15 放陶瓷电子元件，水蒸气会浸入通到陶瓷烧结体表面的烧结体内部的气孔中，在很细的气孔中，因毛细管凝缩会使水蒸气结露。在这些通气孔中，还有一部分是贯通将陶瓷层夹在中间设置的电极间的通气孔。当在该通气孔内结露的水滴将电极间连接的状态、即因露水而形成导电路径的状态下，以Ag电极为代表的电极的金属离子化并产生离子迁移。若出现离子迁移，例如，在陶瓷电容器中，则成为使电极间的 20 绝缘电阻降低、电特性变差的原因。这样的问题不仅是具有通气孔的元件，对于具有从外部通向电极间的空间(缺陷)部的元件也同样存在。

因此，为了抑制该离子迁移，过去采取用合成树脂全面覆盖陶瓷烧结体的方法，或者，用合成树脂或玻璃将陶瓷烧结体表面的所有气孔堵塞的方法。

但是，即使用合成树脂全面覆盖陶瓷烧结体，也只能抑制水蒸气对通气孔的浸入速度，若长时间在高湿环境下放置，水蒸气会在合成树脂内扩散，浸入通气孔内的水蒸气因毛细管凝缩而结露。该现象在 30 高温高湿环境下被加速，容易引起结露。该结露的水滴在电极间形成导电路径，产生离子迁移，引起陶瓷电子元件的电特性的变动。

另一方面，当用合成树脂将陶瓷烧结体表面的所有气孔堵塞时，

采取在使树脂和溶剂混合的液体渗透到陶瓷烧结体之后使其硬化的方  
法，与此对应，当使用玻璃时，则采取印刷、烧结玻璃胶的方法。当  
采用这些方法时，若考虑合成树脂的交联或硬化、或者玻璃熔融烧结  
时的体积收缩，将所有的气孔堵塞非常困难。即使能堵塞，也不可能  
5 充满气孔内的整个空间，会残留间隙，或形成由薄膜将气孔覆盖的状  
态。这时，水蒸气经间隙或扩散、透过覆盖膜，浸入陶瓷烧结体内部  
的气孔中，若长时间在高湿环境下放置，在内部结露，在电极间形成  
通路，并产生离子迁移。

此外，为了在形成合成树脂和玻璃时不在气孔空间内残留间隙，  
10 还采用使渗透到陶瓷烧结体的溶液的合成树脂成分或玻璃胶的玻璃成  
分的浓度提高的方法。但是，若溶液和玻璃胶的浓度高，则粘度提高，  
使溶液和玻璃胶渗透到陶瓷烧结体表面的所有气孔中非常困难。此外，即使溶液浸透陶瓷烧结体表面的所有气孔，也不可能使溶液渗透  
15 到陶瓷烧结体内部的气孔中。若只用合成树脂堵塞陶瓷烧结体表面的  
所有气孔，则如上所述，水蒸气在合成树脂中扩散，浸入陶瓷烧结体  
内部。而且，产生离子迁移，改变其电气性能。此外，虽然用玻璃将  
其表面全面覆盖可以防止水分的扩散浸入，但在玻璃烧结时会引起玻  
璃向陶瓷的扩散，使特性产生变化，多数在结构上不能使用。

#### 发明的公开

20 为了解决过去的问题，本发明的目的在于提供一种陶瓷电子元件，即使长时间在高湿环境下放置，也能防止离子迁移，防止由此引起的电气特性的变差。

为了达到上述目的，本发明的陶瓷电子元件具有保持规定的距离  
配置的2个以上的电极，工作时上述电极间有电位差，在上述电极间  
25 有通向外部的间隙，其特征在于：在上述间隙内形成防水膜。

其次，本发明的陶瓷电子元件的制造方法，具有保持规定的距离  
配置的2个以上的电极，工作时上述电极间有电位差，在上述电极间  
有通向外部的间隙，其特征在于：在上述间隙内，使包含氟的偶合剂  
与其接触，干燥后进行加热处理。

30 若按照本发明，因通常的高湿环境引起的毛细管凝缩不会在电极  
间发生，即使因温度差而产生强制性的结露，也不会在电极间形成水  
的通路，即能使离子移动的通路，所以，能够防止离子迁移。

### 附图的简单说明

图 1 是本发明一实施形态的在整个陶瓷烧结体上形成了防水膜的氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的截面模式图。

图 2 是表示本发明一实施形态的结构的氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的截面模式图。

图 3 同样是氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的截面模式图。

图 4A~图 4D 同样是表示氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的制造方法的工程截面模式图。

图 5 是在氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器上覆盖了笨酚树脂的比较例 2 的截面模式图。

图 6 是用硅树脂堵塞氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的表面部分的气孔的比较例 3 的截面模式图。

图 7 是使用了本发明实施例 5 的复合电感元件的外观斜视图。

图 8 同样是复合电感元件的外观斜视图。

图 9A~图 9E 同样是表示复合电感元件的制造方法的工程模式图。

图 10 是图 7 的复合电感元件的 I—I 线的截面图。

图 11 是使用了本发明的实施例 3 和实施例 5 的复合电感元件的减压加压渗透装置的模式图。

图 12 是使用了本发明的一实施例的积层陶瓷电容器的截面模式图。

图 13 是表示本发明一实施形态的结构的积层陶瓷电容器的截面放大图。

### 实施本发明的最佳形态

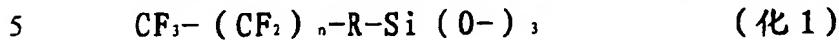
在本发明中，上述防水膜可以只在 2 个以上的电极间形成，也可以在陶瓷烧结体内部的所有间隙内形成，当只在 2 个以上的电极间形成时，例如，将电子元件浸渍在包含后述的偶合剂的溶液中，其后用容易洗净表层部的偶合剂并除去之，然后通过干燥、加热处理形成。

当在陶瓷烧结体内部的所有间隙内形成时，省略上述表层部的洗净工序。

上述防水膜由偶合剂分子的残基形成，膜厚最好在 1nm 以上能充满间隙内部的程度以下。若进行防水处理，能改善水分引起的迁移。

上述偶合剂分子最好与陶瓷基体材料进行共价结合。若进行共价结合，则化学性能长期稳定，能保持防水性。

此外，上述偶合剂分子其一部分最好包含氟烃基。例如，最好是  
由下面的一般分子式表示的全氟烃基-烷基-硅烷的残基。



(这里，n 是 0 或整数，R 是亚烷基，是包含 Si 或氧原子的置换基)

上述包含氟烃基的偶合剂分子可以以单分子与基体材料结合，但最好聚合物化。若聚合物化，则致密性高，防水效果好。

陶瓷电子元件趋于微细化和小型化，容易发生微缺陷，但通过形  
10 成本发明的防水膜，可以改善上述缺陷。例如，可以应用于利用印刷  
形成陶瓷成形体再烧结的电子元件。也可以应用于先形成陶瓷薄片再  
与电极层交互积层形成后再烧结的电子元件。还可以应用于利用蒸镀  
或溅射等形成陶瓷层的电子元件。也可以应用于将上述 2 个以上的电  
极埋入陶瓷烧结体内部或在其表面一体形成的电子元件。此外，上述  
15 电子元件可以是具有在基体材料上厚膜形成的陶瓷层和至少 2 个以上的  
电极的厚膜陶瓷电子元件。进而，上述电子元件也可以是具有陶瓷  
烧结体和至少 2 个以上的导通电路的复合电感元件。进而，还可以是  
积层陶瓷电容器、可变电阻、半导体电容器、陶瓷热敏电阻、电感排、  
共态扼流圈、微型变压器和内部至少有一个上述元件的陶瓷电路板。

20 其次，在本发明的方法中，上述偶合剂最好是包含氟烃基的由下  
面的一般分子式（化 2）表示的全氟烃基-烷基-硅烷。



(这里，n 是 0 或整数，R 是亚烷基，是包含 Si 或氧原子的置换基，Y  
是亚烷基的置换基，OA 是亚烷基，q 是 0, 1 或 2)

25 说明上述一般分子式（化 2）的化合物例如是  $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{Si}$   
( $\text{OCH}_3)_3$  (化 3) 的情况。当电子元件是陶瓷基体材料时，通常由氧  
化物形成，因表面存在活性氢，故若使（化 3）的化合物与这些基体材  
料的间隙接触并加热，引起脱醇反应，以  $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{Si}(\text{O}-)_3$   
30 (化 4) 的形成与基体材料共价结合。 $-\text{Si}(\text{O}-)_3$  的部分有时分子之间  
也产生交联。因此，容易聚合物化。

上述加热处理条件最好是温度 100~200℃，时间 5~60 分钟的范  
围。

此外，使包含氟的偶合剂与上述间隙接触的方法例如可以是蒸汽接触、常压浸渍、减压浸渍、减压—加压浸渍、喷涂等各种方法。此外，在实际使用中，最好用溶媒将上述偶合剂稀释后再使用。

作为由上述一般分子式(化2)表示的全氟烃基-烷基-硅烷，最好5是从下面的化合物中选出的至少一种。

- (1)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (2)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (3)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (4)  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (5)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (6)  $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (7)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (8)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (9)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (10)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (11)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (12)  $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

下面，参照附图说明本发明的实施形态。

### 实施形态 1

10 图3是在氧化铝衬底上形成的厚膜陶瓷电容器1的截面模式图。2是氧化铝衬底，3是里面电极，4是通孔，5是表面电极(下面电极)，6是上面电极，7是电介质层。在电介质层7的内部存在陶瓷烧结网8和通过陶瓷烧结体的表面且贯通下面电极5和上面电极6之间的开放贯通孔9。

15 下面，参照附图说明象以上那样构成的氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器及其制造方法。图4A~D是表示氧化铝衬底上的厚膜陶瓷电容器的制造方法的制造工序图。开始，如图4A所示，在设有通孔4'的氧化铝衬底2上丝网印刷以Ag为主要成分的糊剂，通过热处理形成厚

度为  $5\mu\text{m}$  的里面电极 3。同时在通孔 4' 中填充 Ag, 形成电极 4。其次, 如图 4B 所示, 在印刷了里面电极 3 的反面丝网印刷以 Ag 为主要成分的糊剂, 通过热处理形成厚度为  $5\mu\text{m}$  的表面电极(下面电极)5。其次, 如图 4C 所示, 丝网印刷电介质糊剂 7', 并使其干燥。其次, 在已干燥的电介质糊剂的上面丝网印刷以 Ag、Pd 为主要成分的糊剂, 通过热处理形成厚度为  $5\mu\text{m}$  的上面电极 6 和下面电极 5 及上面电极 6 之间的厚度为  $30\mu\text{m}$  的电介质层 7 通过上述工序得到图 4D 那样的厚膜陶瓷电容器 1。

在象以上那样制造的厚膜陶瓷电容器中, 因使用 Ag 作为电极, 故不能使电介质层 7 形成时的烧结温度提高到 Ag 熔融温度之上。因此, 不进行电介质层 7 的烧结, 而烧结电介质层 7 内部的粒子, 故电介质层 7 内部存在网状烧结网 8 和开放贯通孔 9。

图 1 和图 2 是本发明的陶瓷电子元件的一种形态的厚膜陶瓷电容器 1 的截面模式图。在图 1 中, 在电介质层 7 内的所有开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成防水膜 10。在图 2 中, 在连接下面电极 5 和上面电极 6 的所有开放贯通孔 9 的至少一部分陶瓷表面形成防水膜 10。

下面, 举例示出图 1 所示那样的厚膜陶瓷电容器的防水膜的具体成膜方法。开始, 准备厚膜陶瓷电容器和溶解有硅烷偶合剂的硅烷偶合剂溶液。其次, 将厚膜陶瓷电容器浸渍在硅烷偶合剂溶液中, 通过从外部施加超声波振动, 使硅烷偶合剂溶液浸遍电介质层 7 内部的开放贯通孔 9。其次, 将厚膜陶瓷电容器 1 从硅烷偶合剂溶液中提出, 在室温下自然干燥几分钟, 然后进行热处理, 促进硅烷偶合剂的缩合反应。因该反应在亲水性的表面进行, 故来源于上述硅烷偶合剂的疏水基固定在开放贯通孔 9 的陶瓷表面。这样一来, 如图所示, 利用硅烷偶合剂的脱分子反应, 在开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成防水膜 10。该防水膜 10 变成与由化学吸附形成的单分子相当的膜。

此外, 举例示出图 2 所示那样的厚膜陶瓷电容器的防水膜的具体成膜方法。准备厚膜陶瓷电容器 1 和溶解有硅烷偶合剂的硅烷偶合剂溶液。其次, 将厚膜陶瓷电容器 1 浸渍在硅烷偶合剂溶液中, 通过从外部施加超声波振动, 使硅烷偶合剂溶液浸遍电介质层 7 内部的开放贯通孔 9。其次, 将厚膜陶瓷电容器 1 从硅烷偶合剂溶液中提出。其次, 使用可溶解硅烷偶合剂的溶液将上面电极附近部分的硅烷偶合剂洗净

除去。其次，在室温下自然干燥几分钟后，进行热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应。

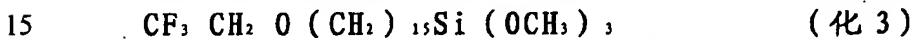
利用上述方法，可以在连接上面电极和下面电极 5 之间的所有开放贯通孔 9 的至少一部分上形成必须防水的部分，可以防止加电压时的离子迁移。在图 2 中，洗净除去上面电极的附近部分是为了防止在其后制品化时，阻碍上面电极 6 和电介质层 7 的覆盖层的粘合或电极部分的电镀。

再有，本发明的防水处理对离子迁移的抑制作用对于使用了能离子化的金属作为电极的电子元件，无论如何都是有效果的，但对包含 10 使用了 Ag、Cu、AgPd 的电极的电子元件特别有效。

下面，说明在图 1 和图 2 所示的上面电极 6 和下面电极 5 之间的开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成防水膜 10 的实施例。

#### 实施例 1

作为防水剂，准备作为氟系偶合剂的下面分子式(化 3)的化合物。



其次，按 1% 的重量比，使用异丙醇稀释上述化合物，作为硅烷偶合剂溶液。其次，如上所述，将图 4D 所示的厚膜陶瓷电容器浸渍在硅烷溶液中，施加 10 分钟的超声波振动 (100W, 45KHz)。其次，将厚膜陶瓷电容器从硅烷偶合剂溶液中提出，在室温下自然干燥 10 分钟后，在 20 150℃ 下进行 30 分钟的热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应。

#### 实施例 2

以和实施例 1 同样的步骤，施加 10 分钟的超声波振动 (100W, 45KHz)，将厚膜陶瓷电容器从硅烷偶合剂溶液中提出后，使用异丙醇洗净除去上面电极附近的硅烷偶合剂。其次，在室温下自然干燥 25 10 分钟后，在 150℃ 下进行 30 分钟的热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应。

#### 比较例 1

作为比较例 1，图 3 示出使用了厚膜陶瓷电容器的截面模式图。没有进行防水处理。

#### 比较例 2

30 作为比较例 2，图 5 示出使用了厚膜陶瓷电容器的截面模式图。11 是厚膜陶瓷电容器，12 是苯酚树脂。首先，准备图 4D 所示的陶瓷电容器和苯酚树脂。其次，丝网印刷苯酚树脂，将厚膜陶瓷电容器整个覆

盖。其次，通过150℃的热处理，使苯酚树脂硬化，在厚膜陶瓷电容器上形成约15μm的苯酚树脂层。

### 比较例3

作为比较例3，图6示出使用了厚膜陶瓷电容器的截面模式图。13是厚膜陶瓷电容器，14是硅树脂。首先，准备图4D所示的陶瓷电容器和硅树脂稀释液（用硅油进行5倍稀释）。其次，将厚膜陶瓷电容器浸渍在硅树脂稀释液中，施加10分钟的超声波振动（100W，45KHz）。其次，将厚膜陶瓷电容器从硅树脂稀释液中提出，通过在300℃下进行1小时的热处理，将厚膜陶瓷电容器的表面部分的气孔塞住。

在温度60℃、相对湿度95%的环境下，对分别由实施例1、实施例2、比较例1、比较例2、比较例3制作的各30个厚膜电容器，在上面电极6和下面电极5之间施加5V的电压，持续时间500小时，然后，测定上面电极6和下面电极5之间的绝缘电阻值。将试验前 $10^{10}\Omega$ 以上的绝缘电阻变成 $10^8\Omega$ 以下的情况看成是绝缘电阻劣化，劣化个数的比例由表1给出。

(表1)

样品	绝缘电阻劣化率(%)
实施例1	0
实施例2	0
比较例1	60
比较例2	30
比较例3	17

由表1可知，在没有进行防水处理的比较例1中，发生绝缘电阻劣化的几率很高。在比较例2中，用苯酚树脂将厚膜陶瓷电容器的整个表面覆盖，所以，对防止绝缘电阻劣化有一定效果，但不能完全抑制劣化。其原因是，即使假如苯酚树脂完全将厚膜陶瓷电容器表面覆盖，因水蒸气在苯酚树脂内扩散，长时间后会浸入开放贯通孔内，通过毛细管凝缩而结露。此外，在比较例3中，使硅树脂渗透到厚膜陶瓷电容器的表面，将气孔堵塞，所以，对防止绝缘电阻劣化有相当的效果，但不能完全抑制劣化。其原因和实施例2一样，即使用硅树脂

将厚膜陶瓷电容器表面部分的气孔堵塞，但水蒸气会在硅树脂中扩散并浸入电介质内部的开放贯通孔中，引起结露。此外，为了完全堵塞表面部分的气孔，必须提高硅树脂稀释液的浓度，所以，硅树脂稀释液不能浸透电介质内部的开放贯通孔。

5 另一方面，实施例1和实施例2中的已形成防水膜的厚膜陶瓷电容器完全防止了绝缘电阻劣化。在该结构中，因以非常低的浓度稀释硅烷偶合剂，故硅烷偶合剂容易浸透电介质内部的开放贯通孔，在电介质内部的开放贯通孔的陶瓷表面形成防水膜。此外，防水膜不是从空间上堵塞开放贯通孔，而只要通过毛细管凝缩来防止在开放贯通孔  
10 内的陶瓷表面的电位不同的电极之间形成导电通路即可。即，即使在开放贯通孔内产生空隙状态下，也能充分发挥其作用。

基于上述理由，可以认为该结构对防止离子迁移是很有效的方法。

### 实施形态2

15 图12示出积层陶瓷电容器41的截面模式图。42是电解质层，43是内部电极，44是外部电极。积层陶瓷电容器一般通过将由薄片成形工艺制作的电介质薄片和由丝网印刷制作的内部电极交互积层，并在一体烧制之后形成外部电极来得到。

20 在象以上那样制作的积层陶瓷电容器中，因烧制在很高温度下进行，故能使电解质层致密化，几乎不存在因烧结不足而产生的间隙。但是，当在烧制前电解质层薄片混入灰尘等时，烧制后，该部分会存在间隙（缺陷）。

25 图13是表示本发明的陶瓷电子元件的一种形态的积层陶瓷电容器的截面放大图。在连接电介质层42中的内部电极43a和43b之间的开放贯通孔9的陶瓷表面形成防水膜10。

下面，说明在图13所示的连接内部电极43a和43b之间的开放贯通孔9的陶瓷表面形成防水膜10的实施例。

### 实施例3

准备积层陶瓷电容器（额定电压：6.3V，电介质层厚度：3μm，内部电极Ni）和作为氟系偶合剂防水剂的上述分子式（化3）的化合物。其次，按1%的重量比，使用异丙醇稀释上述化合物，作为硅烷偶合剂溶液。其次，准备图11所示那样的减压加压渗透装置29。其次，将积

层陶瓷电容器放入该减压加压渗透装置 29 中的框内，在容器 31 中注入硅烷偶合剂溶液 32。其次，对减压加压渗透装置 29 内部进行减压 (0.1 牛)，排除硅烷偶合剂溶液 32 和积层陶瓷电容器内部残存的气体。气体排除进行 20 分钟。其次，在减压状态下，对每一框积层陶瓷电容器，将其在硅烷偶合剂溶液 32 中浸渍 10 分钟。其次，利用  $N_2$  气体，使减压加压渗透装置 29 内部恢复到常压状态，进而，在加压 ( $5Kgf/cm^2$ ) 状态下放置 30 分钟。其次，使减压加压渗透装置 29 内部恢复到常压状态，将框 30 从硅烷偶合剂溶液 32 中提出。其次，从框 30 中取出积层陶瓷电容器，在室温下自然干燥 10 分钟后，在 150  $^{\circ}C$  下进行 30 分钟的热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应。

#### 实施例 4

准备积层陶瓷电容器 (额定电压: 6.3V, 电介质层厚度:  $3\mu m$ , 内部电极 Ni) 和作为氟系偶合剂防水剂的上述分子式 (化 3) 的化合物。其次，将积层陶瓷电容器和上述化合物放入同一容器内，加热到 100  $^{\circ}C$ ，再放置 30 分钟。通过加热，使偶合剂变成蒸汽，并浸入积层陶瓷电容器内部的开放贯通孔中。其次，从容器中取出积层陶瓷电容器，在室温下自然干燥 10 分钟后，在 150  $^{\circ}C$  下进行 30 分钟的热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应。

#### 比较例 4

除了不进行防水处理，使用和实施例 3 及实施例 4 同样的积层陶瓷电容器。

#### 比较例 5

按和实施形态 1 的实施例 1 进行的防水处理同样的步骤对积层遥测电容器进行防水处理。

在温度 85  $^{\circ}C$ 、相对湿度 85% 的环境下，对分别由实施例 3、实施例 4、比较例 4、比较例 5 制作的各 30 个积层陶瓷电容器施加 24V 的电压，持续时间 500 小时，然后，测定绝缘电阻值。将试验前  $10^9\Omega$  以上的绝缘电阻变成  $10^6\Omega$  以下的情况看成是绝缘电阻劣化，劣化个数的比例由表 2 给出。

(表 2)

样品	绝缘电阻劣化率 (%)
实施例 3	0
实施例 4	0
比较例 4	7
比较例 5	7

由表 2 可知，在没有进行防水处理的比较例 4 中，发生绝缘电阻劣化。在利用超声波振动进行了防水处理的比较例 5 中，也发生绝缘电阻劣化。其原因是，因积层陶瓷电容器的电介质层烧制时非常致密，只加超声波振动，硅烷偶合剂溶液不能浸遍电介质层内部的缺陷。另一方面，在进行了减压加压渗透的实施例 3 和实施例 4 中，不发生绝缘电阻劣化。在比较例 4 和比较例 5 中，在分析发生了绝缘电阻劣化的样品时，发现在缺陷部存在因离子迁移而产生的金属部。另一方面，10 在实施例 3 和实施例 4 中，虽然存在缺陷部，但在其中没有发现有金属。由此可知，即使对于象积层陶瓷电容器那样非常致密地烧结的陶瓷电子元件，当其内部存在缺陷部分时，本发明也能有效地防止离子迁移。

### 实施形态 3

15 图 7 是复合电感元件的外观斜视图。复合电感元件 21 由铁素体烧结体 22 和外部电极 23a、23b、23c、23d 构成。

图 8 是复合电感元件的分解斜视图（外部电极 23a、23b、23c、23d 未示出）。24 是第 1 铁素体片，25a、25b、25c、25d 是内部导体，26 是填充导电剂的通孔，27 是第 2 铁素体片。内部导体 25a、25b、20 25c、25d 分别利用已填充导电剂的通孔 26 进行电连接。在导通电路 25a—26—25b、25c—26—25d 之间没有电连接。内部导体 25a、25b、25c、25d 分别与图 7 中的外部电极 23a、23b、23c、23d 电连接。

对于象以上那样构成的复合电感元件，下面参照附图说明其制造方法。

25 图 9A~E 是表示复合电感元件的制造方法的制造工序图。如图 9A 所示那样，利用刮刀法从以铁氧体粉体和树脂为主要成分的浆液中制作多块第 1 铁氧体片 24。其次，如图 9B 所示，在第 1 铁氧体 24 的中

央部进行开孔加工，形成通孔 26，对该通孔 26 充填 Ag 等导电材料，制作出第 2 铁氧体片 27。其次，如图 9C 所示，利用 Ag 胶印或镀 Ag 形成内部导体 25。该内部导体 25 从中央向外侧呈螺旋状形成，而且，使其前端延伸到第 2 铁氧体 27 的边缘。将象以上那样制作的第 1 铁氧体片 24 和第 2 铁氧体片 27 及内部导体 25 积层形成图 8 的结构，制作出图 9D 所示的铁氧体积层体 28。这时，内部导体 25a 和 25b、25c 和 25d 经充填了第 2 铁氧体片 27 的导电材料的通孔 26 重叠，使其内侧边缘相互连接。在导电通路 25a—26—25b 和 25c—26—25d 之间没有电连接。其次，通过在内部导体 25 的 Ag 不熔融的温度下烧制铁氧体积层体 28，得到铁氧体烧结体（未图示）。其次，如图 9E 所示，在铁氧体烧结体的端面涂敷 Ag 胶，使其与内部导体 25a、25b、25c、25d 连接，通过热处理，形成外部电极 23a、23b、23c、23d。其次，在外部电极 23a、23b、23c、23d 上依次进行镀 Ni、镀 Sn，得到复合电感元件 21。若是复合电感元件，因烧制时铁氧体和内部导体之间产生的残余应力使成品的电特性劣化，故受烧制条件的限制，在铁氧体烧结体内部存在开放贯通孔 9。

在复合电感元件中，得到所要的电特性的空隙率是 2~30%。

图 10 是本发明的陶瓷电子元件的一种形态的复合电感元件，是将图 7 的复合电感元件沿 I—I 线切断时的铁氧体烧结体 22 中央部分的截面放大图。在连接铁氧体烧结体 22 的内部导体 25b 和 25c 的开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成防水膜 10。

下面，举例示出图 10 所示那样的复合电感元件的防水膜的具体成膜方法。首先，准备符合电感元件 21 和硅烷偶合剂，进行蒸汽渗透，使硅烷偶合剂浸遍铁氧体烧结体 22 内部的开放贯通孔 9。其次，在室温下使复合电感元件 21 自然干燥几分钟，然后进行热处理，促进硅烷偶合剂的缩合反应，在开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成防水膜 10。

下面，说明在图 10 所示那样的导电通路 25a—26—25b 和 25c—26—25d 之间的开放贯通孔 9 的陶瓷表面形成了防水膜 10 的实施例。

#### 实施例 5

按和实施形态 2 的实施例 3 进行的防水处理同样的步骤对复合电感元件进行防水处理。

#### 实施例 6

按和实施形态 2 的实施例 4 进行的防水处理同样的步骤对复合电感元件进行防水处理。

比较例 6

除了不进行防水处理, 使用和实施例 5 同样的复合电感元件。

5

比较例 7

按和实施形态 1 的实施例 1 进行的防水处理同样的步骤对复合电感元件进行防水处理。

在温度 60℃、相对湿度 95% 的环境下, 对分别由实施例 5、实施例 6、比较例 6、比较例 7 制作的各 30 个复合电感元件, 在导电通路 10 25a—26—25b 和 25c—26—25d 之间施加 5V 的电压, 持续时间 100 小时, 然后, 测定导电通路 25a—26—25b 和 25c—26—25d 之间的绝缘电阻值。将试验前  $10^9\Omega$  以上的绝缘电阻变成  $10^4\Omega$  以下的情况看成是绝缘电阻劣化, 劣化个数的比例由表 3 给出。

15

(表 3)

样品	绝缘电阻劣化率 (%)
实施例 5	0
实施例 6	0
比较例 6	43
比较例 7	30

由表 3 可知, 在没有进行防水处理的比较例 6 中, 发生绝缘电阻劣化的几率很高。在比较例 7 中, 即使浸渍硅烷偶合剂溶液, 并加超声波振动, 仍然发生绝缘电阻劣化。其原因如下。发明者通过 SEM 观察, 发现复合电感元件与上述厚膜陶瓷电容器相比, 其陶瓷部分更致密一些。因此, 即使浸渍硅烷偶合剂溶液, 并加超声波振动, 硅烷溶液不能浸遍铁氧体烧结体内部所有的开放贯通孔, 存在未形成防水膜的开放贯通孔。

与此相反, 在用实施例 5 和实施例 6 的方法进行防水处理的复合电感元件中, 不发生绝缘电阻劣化, 这时, 可以认为所有开放贯通孔的至少一部分陶瓷表面形成了防水膜。

除上述实施例之外，已确认对于电感排、共态扼流圈、微型变压器、可变电阻、半导体电容器、陶瓷热敏电阻和内部装有这些元件的陶瓷电路板，也可以得到同样的效果。

#### 工业上利用的可能性

5 如以上说明的那样，若按照本发明，通过在电极间形成防水膜，可以防止因毛细管凝缩而形成导通路径，防止伴之而发生的离子迁移，能够提供即使在高湿下也不发生绝缘电阻劣化的陶瓷电子元件及其制造方法。

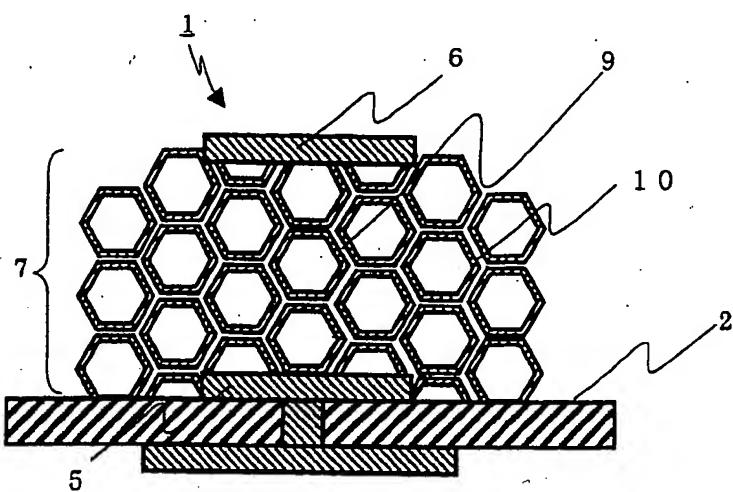


图 1

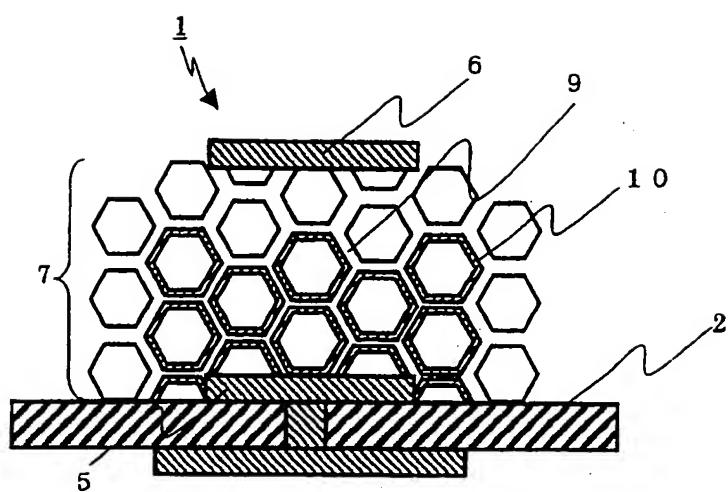


图 2

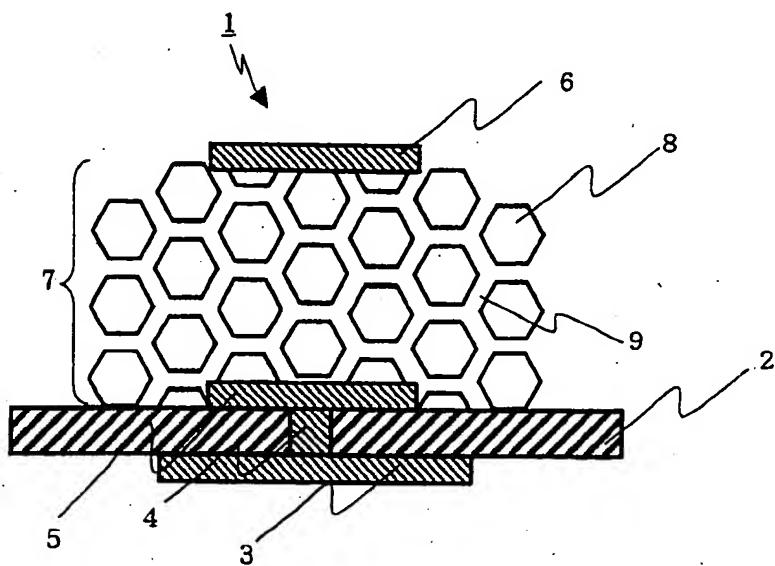
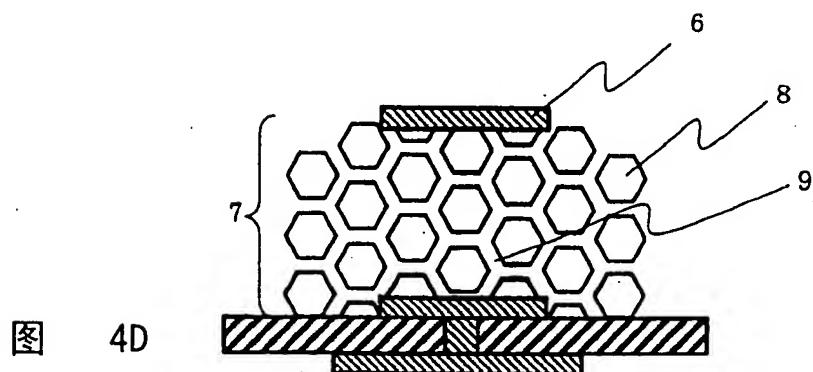
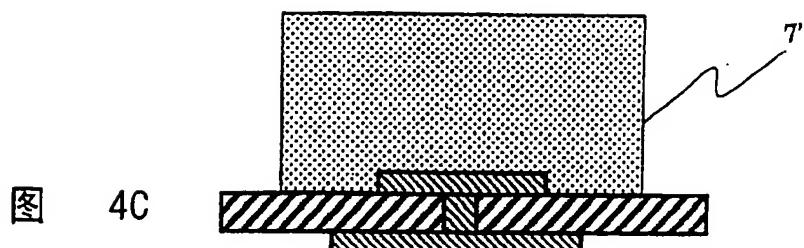
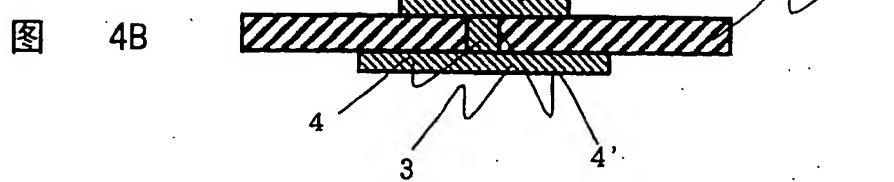
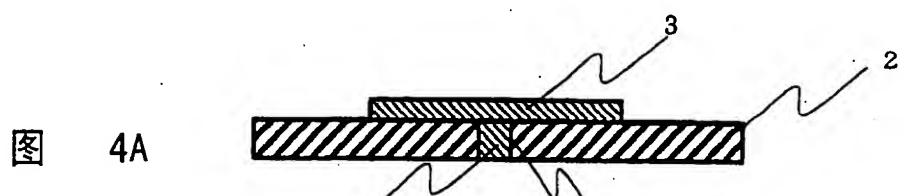


图 3



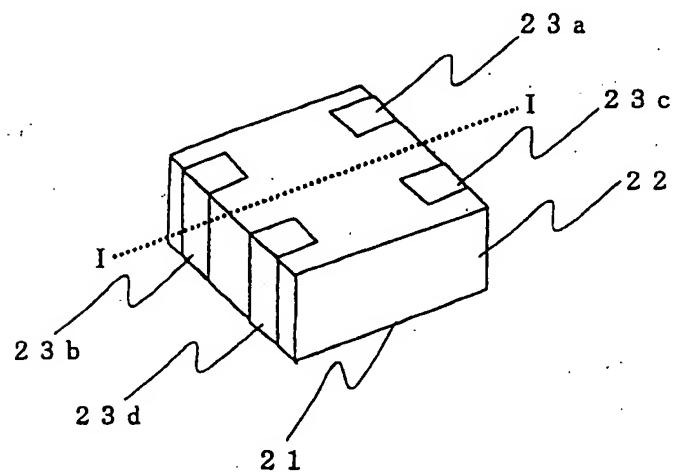


图 7

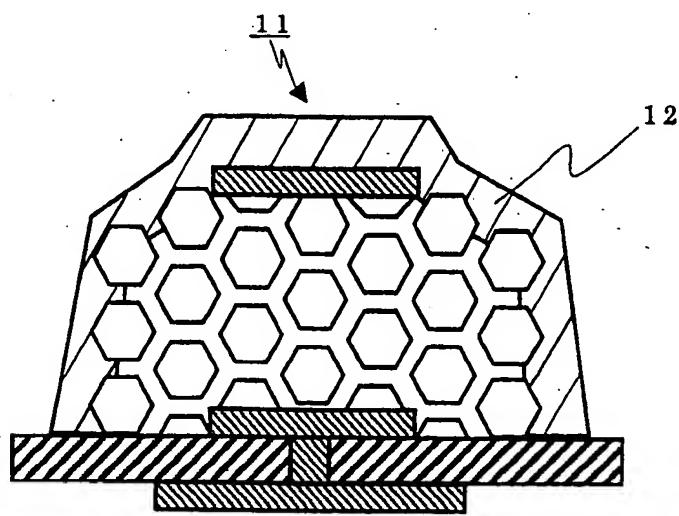


图 5

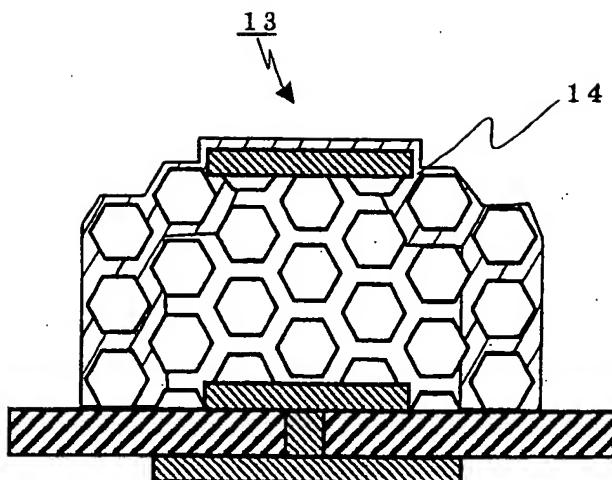


图 6

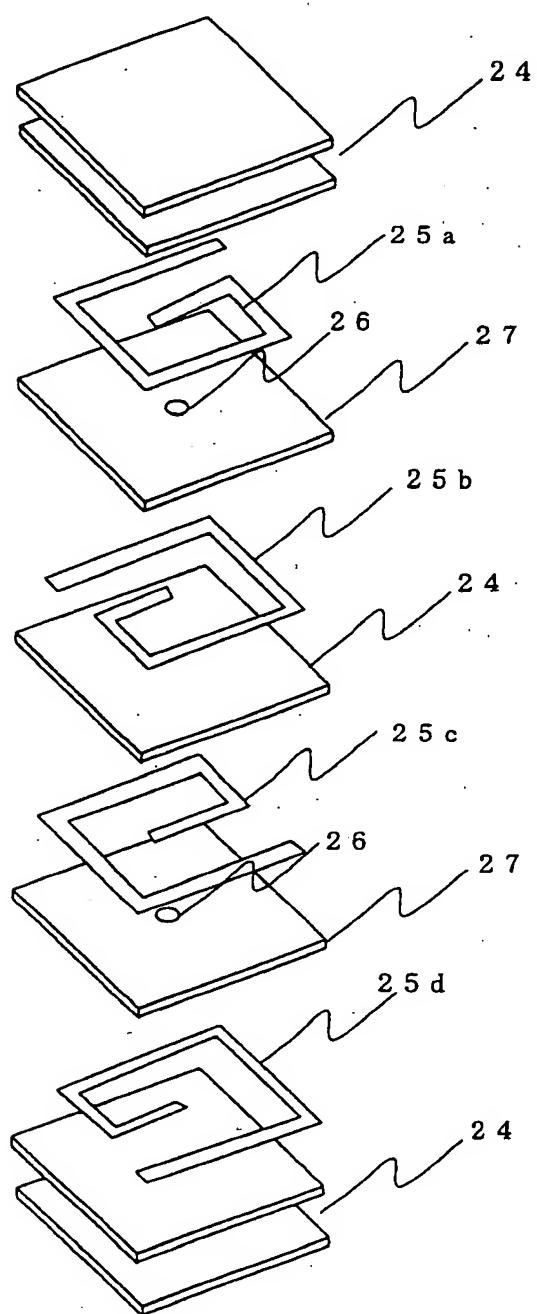
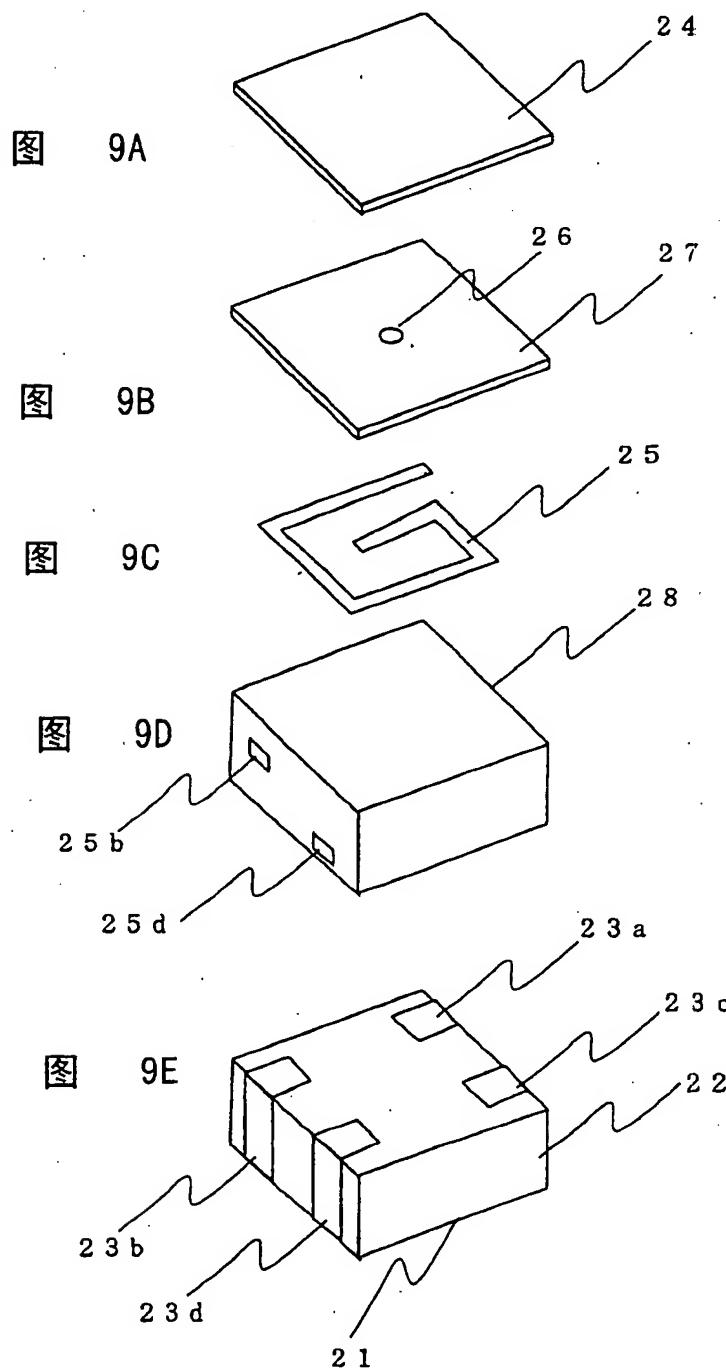


图 8



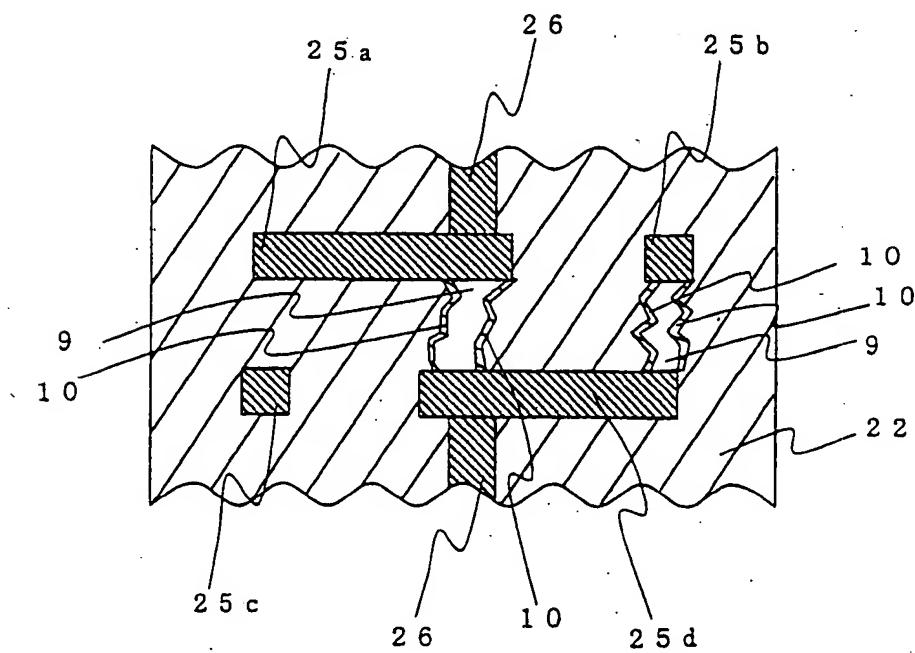


图 10

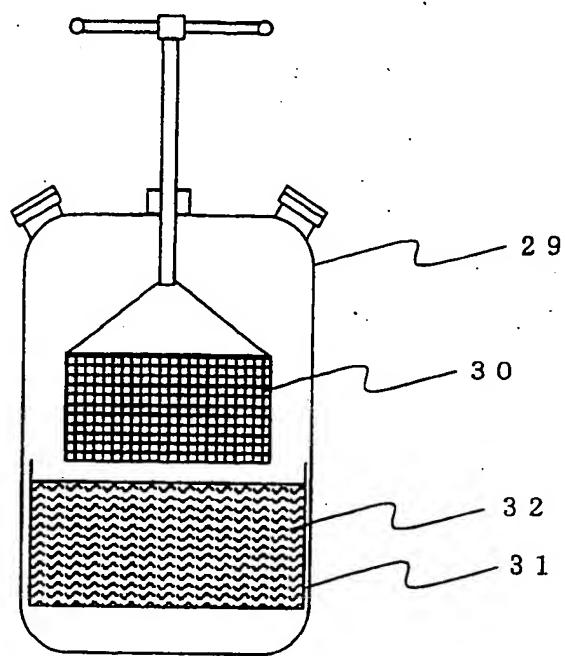


图 11

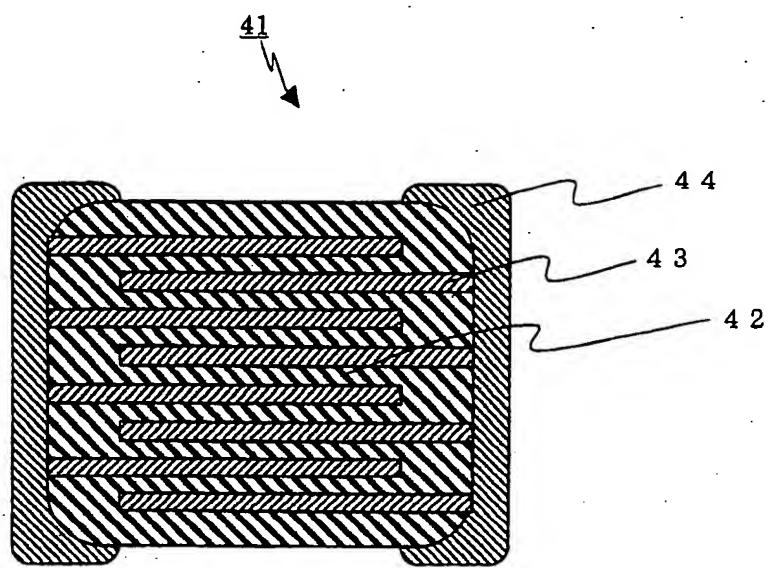


图 12

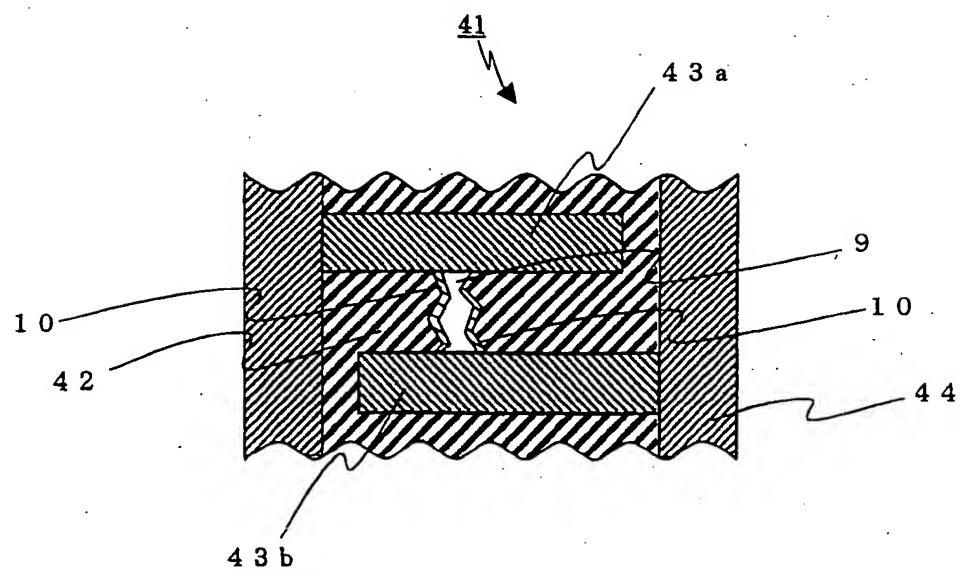


图 13